

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-126304**

(43)Date of publication of application : **18.05.1989**

(51)Int.Cl. **C08F 8/06**  
**C08F 38/00**  
**C08G 61/02**  
**C08J 5/18**  
**G03C 1/68**  
**G03C 1/72**

(21)Application number : **63-190744**

(71)Applicant : **BRITISH PETROLEUM CO PLC:THE**

(22)Date of filing : **01.08.1988**

(72)Inventor : **BOTT DAVID C**  
**CONNORS LUCY M**

(30)Priority

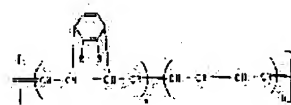
Priority number : **87 8718274** Priority date : **01.08.1987** Priority country : **GB**  
**88 8801824** **27.01.1988** **GB**

## (54) PHOTSENSITIVE POLYMER AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide photosensitive polymer which has a modified optical characteristic and a surface relief characteristic and is useful for wave guide and the like by selectively irradiating the discrete band of precursor polymer with UV or visible light and thermally oxidizing it.

CONSTITUTION: A light source having the wavelength (wavelength under 450 nm is desirable) of UV and/or visible range is irradiated in the presence of the presence of oxygen or gas containing oxygen. Thus, photooxidation is executed on the discrete area of the film (the thickness of 1,000-10,000 Å is desirable) of precursor polymer constituted of the structure unit of a formula [R is H, alkyl, haloalkyl or ester; a+b is 20-50,000 and a/(a+b) is 0.1-1]. It is heated to the temperature of 20-2,000°C in the atmosphere of oxygen or gas containing oxygen and the condensed polymer film is obtained by thermally oxidizing the polymer film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-126304

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 8/06  
38/00  
C 08 G 61/02

識別記号

MGC  
MPU  
NLF

庁内整理番号

7311-4J  
8721-4J  
2102-4J※

③ 公開 平成1年(1989)5月18日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

④ 発明の名称 感光性ポリマおよびその使用

⑥ 特 願 昭63-190744

⑦ 出 願 昭63(1988)8月1日

優先権主張 ⑧ 1987年8月1日 ⑨ イギリス(GB) ⑩ 8718274

⑪ 発 明 者 デイビッド チャールズ ボット 英国、ビー49 6エルエクス、ワーウィックシャー、ノース  
アルセター、ヘイズロアー、ベイツリー コテージ  
(無番地)⑫ 出 願 人 ザ ブリテイッシュ ビトロリアム コンパニー ビー.エル.  
シー 英国、イーシー2ワイ 9ビュー、ロンドン、ムーア  
レーン、ブリタニック ハウス(無番地)⑬ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄  
最終頁に続く

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性ポリマおよびその使用

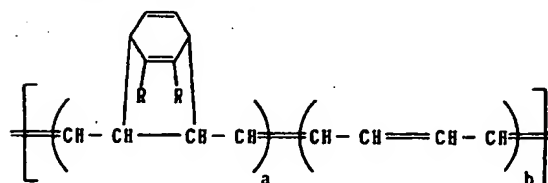
## 2. 特許請求の範囲

(I) 改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える材料の局在化帯域を有するポリマフィルムであって、前記帯域がポリマフィルムと一体であり、次の工程

(i) 選択領域の照射からなる光酸化、およびその後の

(ii) 酸化するガスの存在下で工程を進行する式(I)の先駆体ポリマのまたは式

(I)の繰返し単位を含有するフィルムの加熱からなる熱酸化



(式中、Rは、-H、アルキル、ハロアルキル、エステル並びにこれらの組合せから選択される基であり、aおよびbは、(a+b)が20~50000の値を有し、a/(a+b)が0.1~1の値を有するものである)

により誘導し得ることを特徴とする凝集性ポリマフィルム。

(2) 基RがH、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>、アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>、ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>、カルボン酸のエステルから選択される請求項1記載の凝集性ポリマフィルム。

(3) 基Rがトリフルオロメチル基である請求項1または2記載の凝集性ポリマフィルム。

(4) 改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える材料の局在化帯域を有する凝集性ポリマフィルムを製造するに際し、

(a) 酸素または酸素を含有するガスの存在下で紫外および/または可視領域の波長を有する光源を用いて選択的に照射することに

より式(1)の構造単位からなる先駆体ポリマのフィルムの離散した領域に光酸化を施し、続いて

- (b) 酸素または酸素を含有するガスの雰囲気下で20〜200℃の温度に加熱することにより工程(a)からの選択的照射ポリマフィルムに熱酸化を施して改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える帯域を有するフィルムを得る

ことを特徴とする凝集性ポリマフィルムの製造方法。

- (5) 先駆体ポリマフィルムの光酸化を450nm未満の波長を有する光を使用して行う請求項4記載の方法。
- (6) 光酸化を施す先駆体ポリマの厚さを1000〜10000Åとする請求項4または5記載の方法。
- (7) 熱酸化工程を130℃未満の温度で行う請求項4乃至6いずれかに記載の方法。
- (8) 光酸化および熱酸化工程後の変換生成物に

おける2つの帯域の間の相対的な厚さの差を100Å〜3マイクロメートルとする請求項4乃至6いずれかに記載の方法。

- (9) 光酸化に続いて熱酸化により変換に際し先駆体ポリマフィルムがその厚さの66〜75%を失って最終ポリマフィルムとなる請求項4乃至8いずれかに記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の概要)

本発明は、乾式加工性感光性ポリマ、その製造並びにその使用に関する。UVまたは可視光により先駆体ポリマの離散した帯域を選択的に照射し、続いて熱酸化により改変された光学特性および表面レリーフ特性を有するポリマフィルムを与えることによって感光性ポリマを製造する。この種の感光性ポリマは、例えばウェーブガイドのような多数の用途に使用し得る。

#### (産業上の利用分野)

本発明は、感光性ポリマ、この種のポリマのフィルムの製造方法並びにその使用に関する。

#### (従来の技術)

屈折率の変化および/または厚さの変化によってイメージやパターンを記録し得る高分解能感光性材料に対する要求は増加しつつある。この種の感光性材料は、例えば、ホログラム、導波管、回折格子並びにホログラフ光学素子の製造に使用することができる。更に、イメージの記録が表面レリーフプロフィールの形態であれば、これをイメージの大量複製に使用することができる。この目的のために幾種かの技術が開発されているが、この種の方法の1つに金属マスターからプラスチックシートへイメージをエンボスするものがある。主としてこれは電氣的導電性金属層を複製に供する表面に付着させることにより達成される。この技術により最初の金属マスター形成を実現し、その後これを使用してイメージをプラスチックのシートにエンボスする。

この目的のために最も普通に使用される材料の1つはフォトレジストである。しかしながら、

フォトレジストは、湿式または溶剤展開液を使用して最終生成物に到達する必要があるという欠点を有する。この種の湿式加工工程は結果的に材料中に類似起伏を与え、次いでこれは金属マスターのフォトレジスト層への嵌合を生じさせてマスターをこの層からきれいに離昇するのを妨害し得る。

#### (発明が解決しようとする課題)

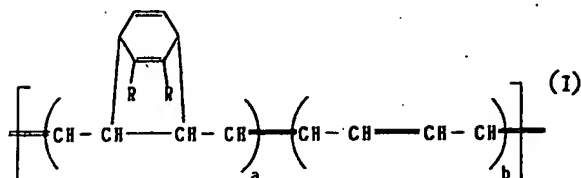
本発明は、表面レリーフの形態でまたは屈折率の変化としてイメージまたはパターンを記録し得ると共に湿式展開段階を回避する乾式加工性感光性ポリマを提供することを目的とする。

#### (課題を解決するための手段)

よって、本発明によれば、改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える材料の局在化帯域を有するポリマフィルムであって、前記帯域がポリマフィルムと一体であり、次の工程

- (i) 選択領域の照射からなる光酸化、および  
その後の  
(ii) 酸化するガスの存在下で工程を進行する

式(1)の先駆体ポリマのまたは式(1)の繰返し単位を含有するフィルムの加熱からなる熱酸化



(式中、Rは、 $-H$ 、アルキル、ハロアルキル、エステル並びにこれらの組合せから選択される基であり、 $a$ および $b$ は、 $(a+b)$ が $20 \sim 50000$ の値を有し、 $a/(a+b)$ が $0.1 \sim 1$ の値を有するものである)

により誘導し得ることを特徴とする凝集性ポリマフィルムが提供される。

基Rは、適切には $H$ 、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、または $C_1 \sim C_4$ カルボン酸のエステルである。1または複数の基 $-H$ 、 $-CF_3$ 、並びに $-COOCH_3$ 、が

好適であり、特に $-CF_3$ が好適である。

前記特定したように式(1)の先駆体ポリマは、好ましくは、 $(a+b)$ が $50 \sim 50000$ の値を有し、 $a/(a+b)$ が $0.25 \sim 1$ であるようなものとする。

前記工程(i)および(ii)はポリマの酸化的反応を開始させる。よって、先駆体ポリマ(i)から前記工程(i)および(ii)により誘導される凝集性ポリマフィルムは、(i)においてヒドロキシ、アルコキシまたはカルボニル官能基のような酸素化官能基により置換されたアリル性またはビニル性の炭素原子を有し得る。(i)および(ii)の双方の工程により全ゆる同じポリマでまたは別のポリマ鎖で炭素原子と他の炭素原子との付加が起って架橋を形成し得る。

ここで「改良された」とは、凝集性ポリマ内の特定の離散した領域がフィルムの残部とは異なった光学特性および/または厚さを有することを意味する。

本発明の他の態様によれば、改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える材料の局在化帯域を有する凝集性ポリマフィルムを製造するに際し、

(a) 酸素または酸素を含有するガスの存在下で紫外および/または可視領域の波長を有する光源を用いて照射することにより式(1)の構造単位からなる先駆体ポリマのフィルムの離散した領域に光酸化を選択的に施し、続いて

(b) 酸素または酸素を含有するガスの雰囲気下で $20 \sim 200^\circ C$ の温度に加熱することにより熱酸化して改変された光学特性および表面レリーフ特性を備える帯域を有するフィルムを得る

ことを特徴とする凝集性ポリマフィルムの製造方法が提供される。

ここで使用する用語「ポリマ」は、先駆体モノマのポリマおよびコポリマの双方を包含することを意味する。

よって、照射領域が $632.8 \text{ nm}$ で $1.499 \pm 0.005$ の屈折率を有するのに対し非照射領域は同じ波長 $632.8 \text{ nm}$ で $1.567 \pm 0.01$ の屈折率を有し、差は $0.068 \pm 0.015$ である。同様に、熱酸化に際し照射領域は非照射領域より大きい厚さを有する。照射により生起する2つの領域の高さの差の大きさはそこに入射する照射レベルに相関する。特に、フィルム上に所望の表面レリーフ効果を(容量的に)与えるのに必要なエネルギーの量を意味する感度は $5 \sim 7 \times 10^6 \text{ J/cm}^2$ の範囲である。よって、深さ $1250 \text{ \AA}$ を達成するには約 $600 \text{ mJ/cm}^2$ が必要であり、これに対し $4000 \text{ \AA}$ の深さについては約 $400 \text{ J/cm}^2$ が必要である。同様に、生成し得る表面レリーフパターンの最小寸法である分解能は少なくとも $0.35 \text{ マイクロメートル}$ である。

本発明を完遂すべく、例えば、照射に先だちコンタクトマスクを使用してフィルムの他の領域を保護することにより、先駆体ポリマのフィルムの離散した領域を光源で選択的に照射し得

る。その後、光源を用いる非マスク露呈領域の照射に続く保護コンタクトマスクの除去およびその後の酸素または酸素を含有するガスの存在下における加熱に際し、選択的照射領域は、光源で照射されない先驱体ポリマフィルムのマスク領域とは異なる光学特性および表面レリーフ特性を備える帯域を形成する。しかしながら、もし最終加熱工程を酸素または酸素を含有するガスの非存在下で行うと、非照射領域はポリ(アセチレン)に変換する。この場合、ポリ(アセチレン)は酸素と化学反応を行うことが知られているため、加熱工程により形成されるポリ(アセチレン)のこれらの領域を焼いて酸素または酸素を含有するガスの雰囲気中に露呈することが可能である。この様式で、ポリ(アセチレン)以外の特定の離散領域と共に一体化し改変された光学および表面レリーフ特性を備える凝集性ポリマフィルムを形成する。その他、適切に焦点を合せたレーザービームまたは干渉ビームを使用して、マスクを使用することなく

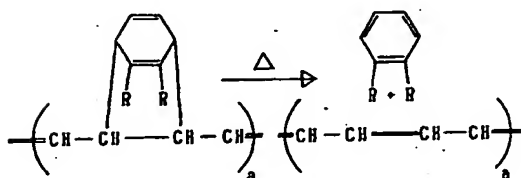
パターンを直接「書く」ことができる。

本発明のポリマフィルムを先驱体ポリマ(Ⅰ)のフィルムから製造し得る方法がより良く理解されるべく、これを簡略化した様式で式(Ⅰa)のように示すことができる。



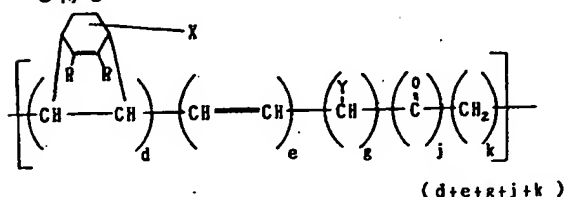
式中、基Aは、二環式基を含有する先驱体ポリマ分子の一部を表し、Bは共役ポリエーレン基を表す。

よって、工程(ii)の熱酸化単独により形成される本発明のポリマフィルムの領域では、大部分のA基が1, 2-ビス(置換)ベンゼン単位を熱除去してポリマ骨格の1, 2-エニル単位から離れた後に、酸化反応により基Aの二環式部分の構造が改変されて次の式で示すように置換ベンゼン単位の除去は妨げられ得る。

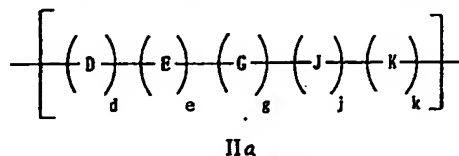


しかしながら、最初の光酸化により形成されるポリマフィルムの領域では、酸化プロセスがより有効に前記除去反応と融合する。単位Aの二環式部分の光酸化がその部分の構造を改変して、例えば置換ベンゼン単位の熱除去の可能性を実質的に低減または回避し、この結果、基全部の少なくとも主要部はポリマトリックスに架橋されて残る。

よって、本発明の溶剤流延フィルムにおけるポリマの可能な構造は、次の式(Ⅱ)により表し得る：



よって、本発明のポリマフィルムの領域では、Rは前記式(Ⅰ)におけるのと同じ意味を有し、XおよびYはそれぞれ-Hまたは-CH基、2つのポリマ鎖を架橋する2価酸素原子、または他のポリマ鎖の一部である架橋基とし得る置換基である。(d+e+g+j+k)は20~50000であり、式(Ⅰ)における(a+b)のように重合の程度を表す。簡略化のために式(Ⅱ)のポリマを式(Ⅱa)のように表し得る：



この種のポリマでは、光酸化により形成されるフィルムの領域は熱酸化により形成される領域より顕著に大きな基D部分を有する。

換言すれば、前記本発明のフィルムにおける光酸化ポリマの領域は、次のように式(Ⅱa)の基D部分を特徴とする：

$d / (d + e + g + j + k)$  は適切には0.05

～0.5、好適には0.1～0.3である。

同様に、熱酸化により形成される本発明のフィルムにおけるポリマの領域は、式(Ⅱa)における基D部分を特徴とし、この場合D'を次のように言う

$d / (d + e + g + j + k)$  は適切には0～0.2、好適には0.01～0.05である。

本発明のポリマフィルムの双方の領域は除去副生物1、2(置換)ベンゼンを含み得、これは架橋ポリママトリックスでトラップされ得る。

よって、本発明のポリマフィルムにおける基の比率D/D'は単位領域当り適切には1.1を越え、好適には3を越え、最も好適には単位領域当り5を越える。

#### 先駆体ポリマ

照射を施し得るポリマは式(Ⅰ)に示される繰返し単位(a)および(b)のみを含有するコポリマとし得る。その他、これらは、シクロペンタン、ノルボルネン、またはその置換誘導体のような他のコモノマから誘導される付加的

な繰返し単位を含有することもできる。この種の付加的な繰返し単位の例には、ノルボルネンまたはその置換誘導体がある。

本出願人が公告されたEP-A-0080329号およびEP-A-0173473号の特許請求の範囲に記載し説明した複分解重合によるそれぞれのモノマの共重合によって先駆体ポリマを製造することができる。例えば、式(Ⅰ)による繰返し単位を含有するポリマは、モノマの有機溶液を所望の比率に混合した後に適切な複分解触媒の存在下で重合することにより製造し得る。この溶液は、約-50℃～約70℃の温度、好ましくは0℃～10℃で、モノマ反応体および用いる反応条件下で調整するポリマに対して実質的に不活性な雰囲気中で重合させることができる。

適切な複分解触媒の例には、五塩化モリブデン/テトラアルキル錫および六塩化タングステン/テトラアルキル錫が含まれる。

#### 先駆体ポリマのフィルムへの形成

先駆体ポリマは、照射および熱処理に先だち

全ゆる所望の形状のポリマフィルムに形成することができる。先駆体ポリマをスピン被覆によりフィルムに形成すれば好適である。スピン被覆では、先駆体ポリマを最初に適切な溶剤に溶解してフィルムのスピンまたは流延に適切な粘度の溶液を与える。実際の濃度は、ポリマの分子量分布、使用する溶剤、所望のフィルム厚さ並びにスピンまたは流延条件のような多くの因子に依存し得る。典型的な濃度は100～150 g/lの範囲である。溶剤は、好ましくは、アセトン、クロロホルム、酢酸エチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン並びに類似物のような有機溶剤である。メチルエチルケトンが最も好適である。その後、基材の表面を先駆体ポリマの溶液で浸水した後に1500～10000 rpmの速度で5～60秒間スピンする。溶液が薄いフィルムにスピンされるにつれ、蒸発により溶剤が失われ先駆体ポリマの均一な薄層を与える。スピン被覆に適切な基材は、典型的には、研磨表面を備える硬質材料(例え

ばガラス)の平円板である。この方法により5マイクロメータまでの厚さを有する先駆体ポリマのフィルムを製造することができる。

#### 改変された光学および表面レリーフ特性を備える局在化帯域を有する凝集性ポリマフィルムの製造

##### (1) 照射

改変された光学特性を備え離散し局在化した帯域を有する凝集性ポリマフィルムを製造すべく、例えばスピン被覆により形成される先駆体ポリマのフィルムの離散領域を、適切には450 nm未満、好ましくは360 nm未満の紫外および/または可視領域の波長を有する光で選択的に照射する。照射に供する先駆体ポリマの厚さは、適切には1000～10000 Åである。光に露呈すべきでない領域を物理的にマスクすれば好適である。この種のマスク技術は、写真および半導体産業においてはよく知られている。

その他、焦点を合せたレーザービームまたは干渉ビームを適切な波長で使用して局在化帯域

を照射することができる。

前記領域の波長を有する光を発生し得るものであればどのような光源も光源とすることができるが、キセノンランプまたはUVレーザのような光源が特に適切であることが分った。

照射先駆体ポリマフィルムを改変された光学および表面レリーフ特性を備える離散した帯域を有する凝集性ポリマフィルムに適切に変換するのを確実にするためには、酸素または酸素を含有するガスの存在下で光を用いる先駆体ポリマの選択的照射を行うべきである。照射を行う時間の長さは、使用する照射光の強度および波長、所望のポリマフィルム上のレリーフパターンの厚さまたは高さ並びに所望の改変程度によって変動し得る。これは、典型的には、出力325nmで8mWのUVレーザを使用する場合、約1マイクロメートルの厚さで約1.5mmの直径の表面につき0.25秒〜200分、好ましくは10秒〜150分である。

#### (ii) 加熱

前記したように加熱に際し、光学および表面レリーフ特性について照射領域のみが改変されるのではなく、これらの特定ではフィルムの非照射領域も改変されるが、2つの領域の改変の相対程度は通常は異なることが理解されよう。

もとの先駆体ポリマフィルムは、最終ポリマフィルムに変換される際に、その厚さの66〜75%を失う。先駆体ポリマの照射帯域は、フィルムの連続性を失うことなく変換に際し比較的小程度しか収縮しない。したがって、生成物の独特な帯域は、本発明の生成物において、ポリマフィルムの隣接する帯域より薄くおよび/または異なる屈折率を有する。

#### (発明の効果)

この種のフィルムは、ホログラフ光学素子、回折格子、チップ接続部、光ファイバケーブル、例えばガイドウェーブ素子のような一体光学素子装置、レーザーミラー、光波長ファイバ脱多重送信器、スーパーマーケットのバーコードリーダー、ヘッドアップディスプレイ、プロジェク

光で選択的に照射し、他の領域を保護するのにマスク材料を使用した場合はこれを全て除去した後に、先駆体ポリマフィルムを加熱して昇温し、改変された光学および表面レリーフ特性を備え一体化した離散領域を有するポリマフィルムに変換する。温度および熱処理の時間は所望の変換割合に依存し得る。照射先駆体ポリマフィルムは、酸素または酸素を含有するガスを含有する雰囲気下で、適切には130℃未満の温度で、好適には70〜120℃で加熱する。約30分〜約100時間、好ましくは90分〜20時間の間加熱工程を行って本発明の(コ)ポリマフィルムを形成する。変換の速度は温度に依存するため、低い温度には長い加熱時間が必要である。光酸化および熱酸化工程後の変換生成物における2つの帯域の厚さの相対的な差が、適切には100オングストローム〜3マイクロメートル、好適には2マイクロメートルまでであるよう加熱工程の条件を選べば好適である。

#### (作用)

トスクリーン、レンズ、ミラー、モノクロメータ、収差矯正器、ビームスプリッタ、並びに保安用途、グラフィックアートおよび装飾用途のイメージホログラムの生産に有用たり得る。

#### (実施例)

本発明の方法の概略的表現である図面の参照により、および、ポリ(アセチレン)の先駆体の照射により誘導される改変された材料の調製および特性を説明する以下の実施例により本発明の原理を更に説明する。しかしながら、本発明は、変法、変更並びに均等な実施態様を包含し、これらは本開示の精神の範囲内にある。

以下のデータでは、本発明を説明する実施例を数字で識別する。本発明によらない比較試験はアルファベット文字により識別する。

#### 実施例1

式(I)の先駆体ポリマを使用した。USP 4496702号に開示した方法(第2欄第57行〜第3欄第9行、WC 2. / Me. Sn触媒を用いる)によりこれを作成した。



$R = CF_3$ 、 $(a + b) = \text{約} 4000$  並びに  $a / (a + b) = \text{約} 0.8$  を有する式 (I) の先駆体ポリマのサンプルを KBr ディスク上にスピンして約 0.6 マイクロメートル厚さのフィルムを形成した。その後このサンプルを空気の存在下で 5 分間 UV 光源 (適切に分光して過剰の IR 照射を除去した 1000 W キセノンアークランプ) で照射した。その後結果的に得られたポリマフィルムの赤外吸収スペクトルを記録した。

#### 比較試験 A

UV 光源で照射しない以外は実施例 1 と同様にして同じ先駆体ポリマの第 2 サンプルを処理した。

結果的に得られる生成物の IR スペクトルを再び記録し、実施例 1 および比較試験 A の 2 つのスペクトルを比較した。

UV 照射または加熱前に  $R = CF_3$ 、 $(a + b) = \text{約} 4000$  並びに  $a / (a + b) = \text{約} 0.8$  を有する式 (I) の先駆体ポリマと 1, 2-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンとの IR スペ

クトルも記録して実施例 1 および前記試験 A の生成物のスペクトルを説明する補助とした。

スペクトルの比較は、(前記式 II のような) D 基の割合は実施例 1 の生成物中で 16 % を越えるのに対し、試験 A の生成物では僅か約 3 % であることを示した。よって、比率  $D / D'$

(前記定義) は 5 ~ 6 であることが分った。双方のサンプルの IR スペクトルは、前記式 II の関係で示した付加的な基 E, G, J, K の存在とも符合した。

#### 比較試験 B

前記式 (I) の先駆体ポリマのサンプル (式中、 $R = CF_3$ 、 $(a + b) = \text{約} 4000$  並びに  $a / (a + b) = \text{約} 0.8$ ) をフィルムに流延し (約 10 マイクロメートル厚さ)、空気中で 100 °C に 14 日間加熱した。結果的に得られる生成物の特徴を  $^{13}C$  固相 nmr、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析並びに元素分析により調べた。これらの分析の結果は、生成物中における式 II の基 E, G, J, K および D 並びに

ある程度の 1, 2-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンの存在と符合した。

#### 実施例 2

前記実施例 1 で使用した先駆体ポリマをクォーツディスク上にスピン被覆し、カール・スス MJB 3 マスク形成機内に配置した。その後サンプルを適切なマスクを介して約 1000 秒間水銀ランプからの照射に露呈した。露呈後、サンプルを真空下で 80 °C に 12 時間加熱した。この変換工程の後、デクタク II A 表面プロファイラを使用して 4 週間の間サンプルの表面レリーフをモニタしたが、この間、サンプルは空気中に保存して酸化工程の進行を可能とした。サンプルの非照射領域はその光学特性を変化させた (すなわち、透明になった) ことが分った。サンプル上で最初に測定した 0.25 マイクロメートルの表面レリーフは、空気への長期露呈後に 30 % 減少した。フィルムが完全に透明になると完全酸化を意味し、表面レリーフが更に変化することはなかった。

#### 実施例 3

ここでサンプルを真空下で加熱するのに代えて 100 °C で 4 時間空気中で加熱する以外は実施例 2 の手順を繰り返した。完全酸化の後、表面レリーフは、前記実施例 2 の前記サンプルと類似することが分った。

#### 実施例 4

加熱後に、露呈レベルの関数として非照射領域の上の照射領域の高さを調べた。ヘリウムカドミウム U, V レーザ (325 nm の波長で出力する) を使用し、先駆体ポリマのスピン被覆フィルムサンプル (0.5 マイクロメートル厚さ) を実施例 1 と同様に使用し、0.25 秒 ~ 6.4 秒の範囲の時間で照射に露呈した。この実験の結果を以下の第 1 表に示す。この実験について結果的に得られる表面レリーフ効果は、露呈レベルの平方根に比例することが分った。

第 1 表

325 nmでの 露呈時間 (秒)	表面レリーフ高さ (オングストローム)
64	2200
32	1500
16	900
8	600
4	500
2	350
1	300
0.5	180
0.25	130

## 実施例 5

選択的照射および非照射領域を有し続いて前記実施例 3 のように熱酸化した本発明のコポリマフィルムの光学特性を調べた。エリブソメトリック技術を使用して 2 つの領域の屈折率を測定した。非照射領域は 632.8 nm で 1.567 ± 0.01 の屈折率を有し、対応する照射領域の屈折

率は  $1.499 \pm 0.005$  であることが分った。電磁スペクトルの可視領域 ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$  未満) においてこの 2 つの領域は極めて低い類似する吸収特性を有することが分った。

本発明で使用する方法のグラフ的表現を添付図面に示す。

## 実施例 6

ポリアセチレン先駆体溶液の 7.5 ミクロンのフィルムを n-シリコンウエーハ上に熱生成した 0.4 マイクロメートル酸化シリコンの基材上にスピン被覆した。実施例 3 のようにフォトマスクにより 2 ~ 1000 ミクロンの異なる幅の平行線パターンをフィルム上にイメージした。フィルムを真空下で 60 °C に 19 時間加熱した後、空气中で 100 °C に 24 時間加熱した。サンプルを液体窒素中で冷却し、特定ラインに垂直に開裂させた。顕微鏡対物レンズを使用して 632.8 nm 波長のレーザー光の焦点を開裂端に合せ、数ミリメートルの距離について光を案内するに従いイメージ化した非照射ラインの輝きが明瞭に

認められた。

## 実施例 7

ポリアセチレン先駆体溶液の 0.7 マイクロメートル厚さフィルムを洗浄した顕微鏡スライド上にスピン被覆し、空气中で 100 °C に 24 時間加熱して高屈折率 (1.57) の透明フィルムを製造した。高屈折率プリズム (屈折率 1.7) をフィルムに対して固定し、顕微鏡スライドに沿う發光線としてガイドが認められるまで入射角を変化させることにより波長 632.8 nm のレーザー光をフィルムに共役させた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の方法を概略的に示す図である。

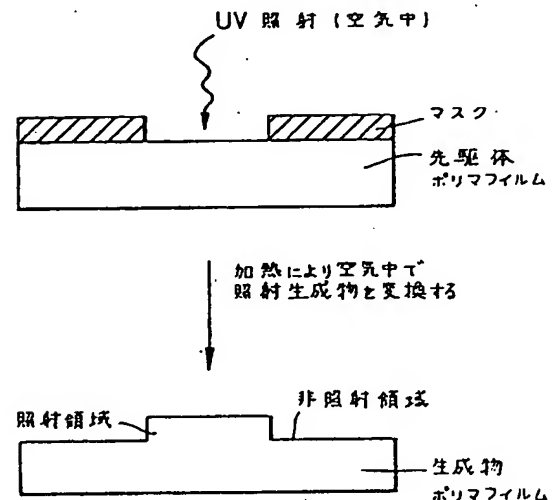
特許出願人

ザ ブリテイッシュ ビトロリアム  
コンパニー ビー. エル. シー.

出願人代理人 弁理士 浜 田 治



FIG. 1



## 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 J 5/18	C E R	8720-4F
G 03 C 1/68	3 1 1	7267-2H
1/72	3 0 1	7267-2H

優先権主張 ②1988年1月27日③イギリス(GB)④8801824

⑦発明者 ルーシー マーガレット 英国、テイーダブリュー16 6アールビー、ミドルセツク  
ト コナーズ ス、サンベリー-オン-テムズ、スクール ウォーク 29  
番

## 手続補正書

昭和63年10月 3日

特許庁長官 吉田 文 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第190744号

## 2. 発明の名称

感光性ポリマおよびその使用

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 英国、イーシー2ワイ 9ビュー、ロンドン、  
ムーア レーン、ブリタニック ハウス (無番地)名称 ザ プリテイッシュ ビトロリアム コンパニー  
ビー、エル、シー、

代表者 リチャード デビッド クラック

(国籍) (英 国)

## 4. 代理人

郵便番号 107-91

住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鈴木ビル  
電話 東京 (404) 5768・5769番  
(電送先: 東京都港区赤坂郵便局私書箱第75号)

氏名 (6401) 弁護士 浜田 清

## 5. 補正の対象

- (1) 明細書  
(2) 優先権証明書 (原本および訳文)

## 6. 補正の内容

- (1) タイプ浄書明細書別紙添付 (内容に変更ありません)  
(2) 別紙添付